

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-168717

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月4日

C 08 G 18/18

N F V

7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ファインセル硬質ポリウレタンフォーム用アミン触媒

⑯ 特 願 昭62-327382

⑰ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑱ 発 明 者 玉 野 豊 山口県徳山市大字四熊216-5

⑲ 発 明 者 荒 井 昭 治 山口県新南陽市土井2丁目15番4-201

⑳ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1 発 明 の 名 称

ファインセル硬質ポリウレタンフォーム用アミン触媒

2 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 下記 a) ~ d) の組成からなることを特徴とするファインセル硬質ポリウレタンフォーム用遅延性を有するアミン触媒。

a) トリエチレンジアミン 30 ~ 50 重量部

b) ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル及び/又は N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン 30 ~ 50 重量部

c) テトラメチルヘキサメチレンジアミン及び/又はトリメチルアミノエチルピペラジン 0 ~ 40 重量部

d) トリエチレンジアミンに対し 0.2 ~ 1.5 倍モルのギ酸

(2) 発泡剤、整泡剤及び他の助剤を含むポリオールとポリイソシアネートを、下記 a) ~ d) の組成からなる遅延性を有するアミン触媒の存在下反応させることを特徴とするファインセル硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

a) トリエチレンジアミン 30 ~ 50 重量部

b) ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル及び/又は N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン 30 ~ 50 重量部

c) テトラメチルヘキサメチレンジアミン及び/又はトリメチルアミノエチルピペラジン 0 ~ 40 重量部

d) トリエチレンジアミンに対し 0.2 ~ 1.5 倍モルのギ酸

(3) 発泡剤としてポリオール 100 重量部に対して 1.0 重量部以下の水を使用し、ファインセル硬質ポリウレタンフォームの密度が 20 ~ 40 kg/㎡で、その平均セル径が 250 μ以下である特許請求範囲第(2)項記載の製造方法。

(4) 遅延性を有するアミン触媒の溶媒として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール又はジプロピレングリコールを使用する特許請求の範囲第(2)又は(3)項記載の製造方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明はポリウレタン用のアミン触媒に関する。更に詳しくは発泡剤、シリコン整泡剤を含むポリオールとポリイソシアネートを反応させ、ファインセル構造を持つ硬質ポリウレタンを製造するに有用な遅延性を有するアミン触媒に関する。

#### [従来技術]

硬質ポリウレタンフォームは通常発泡剤(フロンと水)、シリコン整泡剤を含むポリオールとポリイソシアネートを同時に攪拌混合し発泡させて製造される。硬質ポリウレタンフォームは軽微で、優れた断熱性を有するため、建材用、ボード、電機冷蔵庫、冷凍庫、プラントなど保温、保冷を

必要とする分野の断熱材として広く利用されている。

硬質ポリウレタンフォームは、各々に独立したセル構造すなわち独立気泡をもつウレタン樹脂であり、この1つ1つの独立気泡は熱伝導度の小さいフロンガスとフォーム生成時にイソシアネートと水の反応に由来する比較的少量の炭酸ガス及び空気を含んでいる。この独立気泡構造が高い断熱性を賦与するゆえんである。硬質ポリウレタンフォームの断熱性は一般にK-ファクター値と呼ばれる熱伝導率で表され、K-ファクター値が小さければ小さいほど、断熱性が高いことを示している。

硬質ポリウレタンフォームの構造材料としての圧縮強度を考慮すると、このK-ファクターを小さくするためには、セル径が小さく、独立気泡率が高く、セル中のフロン濃度が高く、フォーム密度が小さいことが必要となる。

近年、硬質ポリウレタン処方の研究及びフォーム成型技術の進歩に伴い、発泡剤としてのフロン

ン量を増加し、処方中の水部数を低減し、かつシステムの反応速度を極端に早め、その結果、フォームのセル径を微細にして、K-ファクターを大巾に低下させた謂わゆる“ファインセル硬質ポリウレタン技術”が開発された。このファインセル硬質ポリウレタン技術は、従来のK-ファクター値を更に小さくできるため、高性能の断熱材を必要とする分野、例えば、電気冷蔵庫分野において、ポリウレタン断熱材の薄壁化を実現し、省エネルギー及び省スペース化に大きく寄与している。

しかしながら、上述のファインセル硬質ポリウレタン発泡システムの極端に早い反応速度や水の配合部数の低減は様々な不都合を生じている。例えば、システムの反応速度が極端に早いことから、ポリオールとイソシアネートの混合時間が十分でない、反応液の注入時間が十分でないため、既に注入された反応液が反応を開始してしまう、反応液の液流れがほとんどない、発泡反応における泡流れ性が悪い、泡と泡とが衝突面(シェアーライン)を形成する、フォーム密度が不均一など

の問題が起こり、更に、注入発泡では発泡反応が急激に起る結果、ベントホールより発泡速度に応じた空気の排気が困難となる問題が起る。したがって、従来技術では、これらの問題点を解消するため、例えば、電気冷蔵庫の注入発泡工程では、原料液の注入のため複数の注入ヘッドを採用しており、極端な場合には、5つの注入ヘッドより注入する方法が採られている。一方、ベントホールから空気排気をスムーズとし、システムの発泡反応速度に応じて一定の空気圧とし、システムの泡流動性を妨げないための特殊な設備が必要であって、例えば、強制排気システムなどが用いられている。このような生産工程における発泡設備の大幅な変更や複雑な制御システムは多大な設備投資が必要以上に、高品質製品の安定した生産を図る上で大きな障害となっている。

また、硬質ポリウレタンフォーム処方において、配合する水部数の低減はウレタン生成反応において、イソシアネートと水の反応により生成するウレタン結合が減少する。このため、フォームの圧縮

強度が低下し、かつフォームの寸法安定性、特に低温における寸法安定性が悪化する。この結果、ファインセル硬質ポリウレタンフォームの技術において、ウレタ結合の減少と前述したフォーム密度分布の不均一さによる圧縮強度の低下、低温寸法安定性の悪化を償うための高いフォーム密度が必要となる。この高いフォーム密度は、またポリウレタンフォームの硬化速度を遅延させるので生産速度を高められないという問題を起こしている。この様に、従来のファインセル硬質ポリウレタンフォーム技術は、経済性と生産性の面で改良すべき問題点を抱えていた。

これまで特開昭54-130897号公報、特開昭57-56491号公報及び特開60-58418号公報には、遅延性を有するアミン触媒がポリウレタン生成反応に応用され、フォーム成型性の向上、硬化速度の改善、プロセッシングの改良例などについての記載がある。しかし、ファインセル硬質フォーム製造上の問題点を指摘し、それを解決するために、遅延性触媒が有用であると

の記載は全くなく、これを示唆する記述も見当たらない。

〔本発明が解決しようとする問題点〕

これら前記事情に鑑み、本発明はファインセル硬質ウレタンフォームの製造における問題点を解消するための新規な遅延性を有するアミン触媒を提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明者らは、ファインセル硬質ポリウレタンフォームのシステムについて、その反応速度とフォームのセル径、フォームの成型性、諸物性及びフォームの硬化速度について鋭意検討をしたところ、特定のアミンを配合組成とするアミン混合体の部分ギ酸塩がファインセル硬質ポリウレタンフォーム用の遅延性を有するアミン触媒として極めて有用であることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記a)～d)の組成からなることを特徴とするファインセル硬質ポリウレタンフォーム用遅延性を有するアミン触媒、及び

発泡剤、整泡剤及び他の助剤を含むポリオールとポリイソシアネートを、同じく下記a)～d)の組成からなる遅延性を有するアミン触媒の存在下反応させることを特徴とするファインセル硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供するものである。

a) トリエチレンジアミン 30～50重量部

b) ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル及び/又はN, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン 30～50重量部

c) テトラメチルヘキサメチレンジアミン及び/又はトリメチルアミノエチルピペラジン0～40重量部

d) トリエチレンジアミンに対し0.2～1.5倍モルのギ酸

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の遅延性を有するアミン触媒はa) トリエチレンジアミン30～50重量部、b) ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル及び/又はN,

N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン30～50重量部、c) テトラメチルヘキサメチレンジアミン及び/又はトリメチルアミノエチルピペラジン40～0重量部及びd) トリエチレンジアミンに対し0.2～1.5倍モルのギ酸からなるものである。

a) のトリエチレンジアミン量は30～50重量部であるが、好ましくは35～45重量部である。トリエチレンジアミンが30重量部より少ないとフォームの圧縮強度が低下し、又、K-ファクターが悪化する。一方、トリエチレンジアミンが50重量部を超えると、低温寸法安定性が低下し、泡流動性が悪化する。

b) のビス(ジメチルアミノエチル)エーテル及び/またはN, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン量は30～50重量部であるが、好ましくは35～45重量部である。これらの含量が30重量部より少ないとフォームの低温寸法安定性が低下し、又泡流動性も悪化する。一方50重量部を超えるとK-ファクターが

悪化し、フォームの圧縮強度が低下する。

c) のテトラメチルヘキサメチレンジアミン及び/又はトリメチルアミノエチルピペラジン量は40～90重量部であるが、好ましくは10～30重量部である。これらの含量が40重量部を超えると、本発明の触媒液の安定性が失われ、結晶が析出しやすくなり、相分離を起こしたりする。又、フォーム物性では熱伝導率が悪化する。

これらの第3級アミン化合物の混合体に添加するd) のギ酸量はトリエチレンジアミンのモル数に対して0.2～1.5倍モルであるが、好ましくは0.4～1.3倍モルである。ギ酸添加料が0.2倍モルより少ないと、ファインセルを形成しにくく、K-ファクターを悪化させる。また十分な遅延性が発現されず、泡流れ性や成型性および硬化速度が悪化する。一方、ギ酸量が、1.5倍モルを超えると、フォームのセル径を更に小さくする効果はなく、セル中の炭酸ガス濃度が増加し、逆にK-ファクターを悪化させる。又、アミン触媒液のpHが著しく低下し、触媒用の貯槽や

発泡設備などに腐蝕を生じる。

本発明の触媒は、反応系内においては、a) からc) の第3級アミン化合物の混合体の部分ギ酸塩の形になっている。

本発明の触媒の溶媒としては、公知のウレタン触媒用溶媒、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、水などが使用できるが、これらの溶媒のうち、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール及びジプロピレングリコールが好ましい。

添加する溶媒量に特に制限はないが通常、ギ酸を含む第3級アミン化合物の混合体に対して0.3～3倍量の溶媒量が好ましい。溶媒量が3倍量を超えると、フォーム物性に影響を及ぼし経済上の理由からも好ましくない。本発明の遅延性を有するアミン触媒は上述の第3級アミンに溶媒を加え、次にギ酸を添加する通常の手法により容易に製造することができる。

このようにして得られた本発明のアミン触媒はファインセル硬質ポリウレタンフォーム用のシステム液に触媒として使用できる。通常、本発明のアミン触媒の使用量は、ポリオールを100重量部としたとき0.02～10重量部であるが、好ましくは0.05～7重量部である。

又通常共触媒として使用される公知の第3級アミン触媒や有機錫化合物は本発明の触媒機能を失わない範囲で助触媒として適宜使用することができる。

本発明の触媒でファインセル硬質ポリウレタンフォームを製造するために使用できるポリイソシアネートは公知の有機ポリイソシアネートであれば良く、例えばトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、これらの重合イソシアネート、トルエンジイソシアネートプレポリマー、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートプレポリマー及び/またはこれらの混合ポリイソシアネートを例示できるが、好ましくはトルエンジイソシアネートプレポリマ

ーとジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び重合イソシアネートの混合ポリイソシアネートである。

一方、ポリオールは公知のポリエーテルポリオールであれば良く、通常の高価アルコール、例えばグリコール、グリセリン、ビスフェノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、シュクローズ、アンモニア、エチレンジアミンなどの脂肪酸族アミン化合物、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジアミンなどの芳香族アミン化合物及び/又はこれらの混合物にエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加して得られるポリエーテルポリオールである。これらのうち、トルエンジイソシアネートより誘導される芳香族ポリエーテルポリオールを40～60重量部含み、その平均水酸基価が400～500であるポリエーテルポリオールが好ましい。

発泡剤としては公知のハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン類が使用できるが、これらのうちトリクロロフルオロメタンと水が好ましい。このう

ち水の使用重量部は、ポリオール100重量部に  
対し0～1.0重量部であり、好ましくは0.1  
～0.8重量部である。水の使用重量部が1.0  
重量部を超えるとセル中の炭酸ガス濃度が増加し、  
K-ファクターを悪化させ好ましくない。

界面活性剤は硬質ウレタンフォームに使用され  
る公知のシリコン整泡剤が使用でき、その量は通  
常ポリオール100重量部に対して1.5～2.  
5重量部である。

本発明の触媒で製造されたファインセル硬質ポ  
リウレタンフォームは、その密度が20～40kg  
/m<sup>3</sup>であり、かつその平均セル径が250μ以下  
のものである。

#### [実施例]

以下、実施例にもとずいて本発明をさらに説明  
するが、本発明はこれら実施例のみに限定される  
ものではない。

実施例1～4、比較例1～6

#### (触媒の調整)

攪拌器をそなえた500mlのガラス型丸底フ

原料の混合割合(フォーミュレーション)は、  
次に示すような配合とし、表-1に示す所定の発  
泡条件下、実施例1～4、比較例1～6のそれぞ  
れの触媒について発泡試験を行った。

#### a) フォーミュレーション

ポリオール <sup>1)</sup>	100
水	0.5
整泡剤 <sup>2)</sup>	2.0
発泡剤 <sup>3)</sup>	46.0
触媒	所定量(表-1)
イソシアネート <sup>4)</sup>	130.0

(NCO/OH=1.05)

1)芳香族アミン系ポリオール、OH価=465  
mg KOH/g (武田薬品工業㈱製 アク  
トコールGR-46)

2)シリコン界面活性剤 (日本ユニカー㈱製  
L-5340)

3)トリクロロフルオロメタン (三井フルオロ  
ケミカル㈱製 R-11)

4)クルードMDI/TDIプレポリマー、

ラスコに窒素雰囲気下、各触媒、半酸及び溶媒と  
してエチレングリコールを所定の触媒組成(wt  
%)となるように添加し均一な触媒液を調整した。  
この触媒の組成を表-1に示す。

表中の触媒略号の説明

TEDA ; トリエチレンジアミン

(東ソー㈱製 TEDA)

TMNAEP ; トリメチルアミノエチルピペラジ  
ン

(東ソー㈱製 TOYOCAT-NP)

PMDETA ; N, N, N', N'', N'''-ペン  
タメチルジエチレントリアミン

(東ソー㈱製 TOYOCAT-DT)

TMHMDA ; テトラメチルヘキサメチレンジア  
ミン

(東ソー㈱製 TOYOCAT-MR)

BDMEE ; ビス-(2-ジメチルアミノエチ  
ル)エーテル

(東ソー㈱製 TOYOCAT-ETS)

(発泡試験)

NCO濃度=30.0% (武田薬品工業㈱  
製 タケネートRL-28P-5)

#### b) 発泡条件

原料温度	20±1℃
攪拌速度	6000rpm(5秒間)
モールド温度	50℃

#### (フリー発泡測定項目)

アルミニウム製ボックス(寸法:25×25×  
25cm)に発泡、以下の項目を測定した。得ら  
れた結果を表-1に示す。

#### a) 反応性

クリームタイム ; フォームの立ち上がり時間  
(秒)

ゲルタイム ; 樹脂(系引き)化時間(秒)

タックフリータイム ; フォーム表面にべとつき  
がなくなった時間(秒)

ライズタイム ; フォームの上昇停止時間(秒)

#### b) 自由発泡密度

フォームの中心部を20×20×2.5cmの  
寸法にカットし測定

## c) フォームセル径

フォームの中心部をカットし透過型顕微鏡により観察測定

## d) 熱伝導率

フォームの中心部を $20 \times 20 \times 2.5$  cmの寸法にカットした試験片をANACON model 188で測定

## e) 硬化時間

発泡したフォームの上部をショアC硬度計により測定。硬度が50を示した時間(分)を硬化時間とした。

(モールド発泡測定項目)

$50 \times 50 \times 4.5$  cmの縦型アルミニウム型モールドを使用しバック率120%となるように発泡し、以下の項目を測定した。得られた結果を表-1に示す。

## a) 低温寸法安定性

-30℃×48時間の条件下、厚さ方向の変化率を測定

## b) 圧縮強度

厚さ方向の10%圧縮強度を測定

## c) 流動性

100(長さ)×25(幅)×3.0(厚さ)

cmのアルミニウム型モールドへ混合液を一定量注入、生成したフォームの長さ(cm)を測定。

[発明の効果]

以上説明したように、本発明の触媒は発泡速度が穏やかであるため、発泡速度に応じて、空気がベントホールから十分排気されるので強制排気システムのような設備が不要とされる。

更に本発明の触媒は、遅延性アミン触媒の特徴である性質、即ち反応初期には反応活性は弱い、温度上昇した反応後期に強い活性を発現する。この性質が前述の液流れ性、泡流れ性の向上に役立っているのみならず“歪み”のすくない独立気泡を形成する。またフォーム生成反応後期に強い触媒活性を発現することから、フォームの硬化速度を早めることが可能となり、その結果、生産性を向上させる特徴を示す。

表-1

		実 施 例				比 較 例					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
触媒組成 (wt %)	TEDA	25.0	25.0	19.5	19.5	33.3	33.3	12.5	30.0	4.0	22.8
	TMNAEP			17.0				25.0			
	TMHMDA				15.0			37.5			
	PMDETA	25.0							4.0	46.0	22.8
	BDMEE		25.0	17.0	15.0						
ギ酸 エチレングリコール		6.0	6.0	8.0	8.0				6.0	6.0	18.7
		44.0	44.0	38.5	42.5	66.7	66.7	25.0	60.0	44.0	35.8
発 泡 試 験	触媒量 (重量部)	2.90	2.99	3.20	3.16	2.05	4.00	4.00	3.25	5.54	3.37
	反応性 (秒)										
	クリームタイム	8	8	9	9	11	7	5	9	5	9
	ゲルタイム	51	52	50	50	84	37	39	49	50	51
	タックフリータイム	54	55	54	54	68	40	42	54	57	58
	ライズタイム	101	100	100	98	128	84	87	101	99	97
試 験	自由発泡密度 (kg/m <sup>3</sup> )	24.0	24.0	23.8	23.9	24.5	24.1	24.0	24.2	24.0	23.6
	フォームセル径 (μ)	230	232	231	232	320	225	229	231	230	230
	熱伝導率 (kcal/mh℃)	0.0122	0.0123	0.0123	0.0122	0.0130	0.0121	0.0123	0.0122	0.0124	0.0128
	低温寸法安定性 (%)	-0.3	-0.2	-0.4	-0.7	-4.2	-3.9	-2.3	-4.0	-0.3	-0.6
	流動性 (cm)	82	81	80	80	75	73	77	76	81	82
	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6	1.4	1.5	1.2	1.4
	硬化時間 (分)	4.5	4.7	4.4	4.5	6.1	4.4	4.6	4.7	5.0	4.4



この様に本発明の触媒は、これまでファインセル硬質ポリウレタンフォームの技術が抱えている問題点および必要とする大幅な発泡設備の変更や複雑な制御システムを削減できる。

さらに、ファインセル硬質ポリウレタンフォームシステムに本触媒を使用すると、システムの反応速度を極端に速めることなくセル径が小さく、フォーム物性と成型性に優れ、かつ低いK-ファクター値を持つファインセル硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。

即ち、システムの反応速度が穏やかなことからポリオールとイソシアネートを混合する時間が十分に取れ、反応液を注入する間に反応液が反応を開始することなく反応液の液流れが良く、発泡反応における泡流れ性が良好となり、泡と泡との衝突面は出来にくく、したがってフォーム密度が均一となる。このため、従来のように注入発泡工程では注入ヘッドを極端に増すことなく注入が極めて用意となる。

特許出願人 東ソー株式会社